

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10204217 A**

(43) Date of publication of application: **04.08.98**

(51) Int. Cl. **C08L 9/06**
B60C 1/00
C08L 21/00

(21) Application number: **10016402**

(22) Date of filing: **12.01.98**

(30) Priority: **17.01.97 DE 97 19701488**

(71) Applicant: **BAYER AG**

(72) Inventor:
OBRECHT WERNER
SCHOLL THOMAS
EISELE ULRICH
JESKE WINFRIED
WENDLING PETER
SCHMIDT ADOLF

(54) RUBBER MIXTURE CONTAINING SBR RUBBER GEL

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject mixture comprising a styrene/butadiene rubber gel and a rubber containing double bonds and capable of producing a vulcanization product advantageous in both a rolling-resistant property and a gripping property in a wet state.

SOLUTION: This rubber mixture comprises (A) 1-100 pts.wt., preferably 5-75 pts.wt., of a styrene/butadiene copolymer rubber gel having a particle diameter of 5-1000nm and a swelling index of 1-15 in toluene, (B)

100 pts.wt. of a carbon-carbon double bond-containing rubber preferably comprising natural rubber or a synthetic rubber and having carbon-carbon double bonds corresponding to an iodine value of at least 2, preferably 5-470, and a Mooney viscosity: ML 1+4/100°C (DIN 53 523) of 10-150, and, if necessary, (C) a filler, an auxiliary substance for the rubber, etc. A vulcanization product obtained from the mixture has a high dynamic attenuating property at low temperature and a low dynamic attenuating property at high temperature, and can advantageously be used for tire treads, shoe soles, sealing rings, etc.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204217

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 9/06

C 0 8 L 9/06

B 6 0 C 1/00

B 6 0 C 1/00

A

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-16402

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月12日

(31) 優先権主張番号 1 9 7 0 1 4 8 8 . 7

(32) 優先日 1997年 1月17日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

BAYER AKTIENGESELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフェル
クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 ベルナー・オブレヒト

ドイツ47447メルス・ホルダーベルガーシ
ユトラーセ108

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 SBRゴムゲルを含有するゴム混合物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、濡れた状態での良好なグリップ性を示しそして低い転がり抵抗を有する自動車タイヤトレッドを製造するために用いることができるゴム混合物を提供することである。

【解決手段】 本発明によれば、少なくとも1種のステレン/ブタジエンゴムゲル(A)と少なくとも1種の、二重結合を含有するゴム(B)と、そして任意に更に充填剤とゴム用助剤物質とから製造されるゴム混合物であって、-20℃~+20℃の温度では異常に高い減衰性(high damping)を、同時に40℃~80℃の温度では異常に低い減衰性(low damping)を示す加硫物を製造するのに特に好適であり、それ故に、濡れた状態での良好なグリップ性を示しそして低い転がり抵抗を有する自動車タイヤトレッドを製造するために特に好適であるゴム混合物が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種のスチレン／ブタジエンゴムゲル(A)と少なくとも1種の、二重結合を含有するゴム(B)と、そして任意に更に充填剤とゴム用助剤物質とから製造され、スチレン／ブタジエンゴムゲル

(A)の含有量が、C=C二重結合を含有するゴム100重量部に対して1~100重量部であるゴム混合物。

【請求項2】 スチレン／ブタジエンゴムゲル(A)が、トルエン膨潤指数1~15を有することを特徴とする請求項1に記載の混合物。

【請求項3】 スチレン／ブタジエンゴムゲル(A)が、粒子サイズ5~1000nmを有することを特徴とする請求項1及び2のいずれかに記載の混合物。

【請求項4】 スチレン／ブタジエンゴムゲル(A)の含有量が、C=C二重結合を含有するゴム100重量部に対して5~75重量部であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のゴム混合物。

【請求項5】 請求項1に記載のゴム混合物の、ゴム加硫物の製造のための使用。

【請求項6】 請求項1に記載のゴム混合物の、成型製品特にタイヤトレッドの製造のための使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、C=C二重結合を含有するゴムとスチレン／ブタジエンゴムゲル(SBRゲル)との混合物並びにそれから製造される加硫物に関する。その加硫物は、-20℃~+20℃の温度では異常に高い減衰性(high damping)を、そして40℃~80℃の温度では異常に低い減衰性(low damping)を示し、それ故に、濡れた状態での良好なグリップ性(good grip)とそして低い転がり抵抗を示す自動車タイヤトレッドを製造するのに特に好適である。

【0002】文献には、タイヤの転がり抵抗を減少させるために設計された数多くの手段が記載されており、とりわけ、C=C二重結合を含有するゴムから製造されるタイヤトレッドにおけるポリクロロブレンゲル(DE-A 405 216)とポリブタジエンゲル(DE-A 42 20 563)の使用が含まれている。ポリクロロブレンを使用することの不利は、このゴムが高価であること、ポリクロロブレンは高密度であること、塩素含有成分がスクラップタイヤのリサイクリングにおいて引き起こすと考えられ得る生態学的な不利から生じる。DE-A 42 20 563 に記載のポリブタジエンゲルにはこれらの不利はないが、この場合には、動的減衰性(dynamic damping)が、低温(-20℃~+20℃)、高温(40℃~80℃)の両方において低下し、このことは實際上、転がり抵抗に関する有利性は、同時に濡れた状態でのタイヤグリップ性に関する不利を伴うということを意味する。GP-PS 1 078 400に記載の硫黄架橋ゴムゲル(sulfur-cross-linked rubber gells)は、強化効果を持っていない、そしてそれ故この用途には適していない。

【0003】驚くべきことに、C=C二重結合を含有し、特定のSBRゲルで充填されたゴム加硫物が、低温では高い動的減衰性(dynamic damping)を、そして高温では低い動的減衰性を有しており、転がり抵抗と濡れた状態でのグリップ性の両方に関して有利性が得られる結果になることが見出された。特に良好な性質が、ポリブタジエンゴムを含有するゴム混合物中でSBRゲルを使用する場合に得られる。

【0004】従って本発明は、少なくとも1種のスチレン／ブタジエンゴムゲル(A)と少なくとも1種の、二重結合を含有するゴム(B)と、そして任意に更に充填剤とゴム用助剤物質(auxiliary substances)とから製造され、スチレン／ブタジエンゴムゲル(A)の含有量が、C=C二重結合を含有するゴム100重量部に対して1~100重量部、好ましくは5~75重量部である混合物を提供する。

【0005】スチレン／ブタジエンゴムゲル(A)は、SBR- スチレンを1~80重量%、好ましくは5~50重量%含有するスチレン／ブタジエン共重合体、及び/又は

X SBR- アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリル酸アミド、N-アセトキシメチルメタクリル酸アミド、アクリロニトリル、ジメチルアクリルアミド、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルのような、追加の極性不飽和モノマーとのスチレン／ブタジエン共重合体及びグラフト重合体であって、スチレンを1~75重量%そして共重合した極性モノマーを1~20重量%含有する共重合体を架橋させて製造されるミクロゲルを指すと理解される。

【0006】スチレン／ブタジエンゴムゲルは、粒子直径(particle diameters)5~1000nm、好ましくは20~400nm(DIN 53 206によるDVN値)と、トルエン中の膨潤指数(swelling indices)(Qi)1~15、好ましくは1~10を有する。膨潤指数は、ゲルの溶剤含有時(20000回/分での遠心分離後)の重量と乾燥時の重量から計算される。

【0007】Qi ゲルの濡れ重量/ゲルの乾燥時重量 膨潤指数測定の一例として、SBRゲル250mgをトルエン25ml中で24時間振とうしながら膨潤させた。ゲルを遠心分離にかけ、秤量し、次いで70℃で恒量になるまで乾燥し、再秤量した。

【0008】出発製品のスチレン／ブタジエンゴムは、好ましくは乳重合で製造される。この関係では、例えば、I. Frnta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Elsevier, Amsterdam 1989, pp 88 to 92. を参照。

【0009】出発製品のゴムを架橋してスチレン／ブタジエンゴムゲルを形成する反応はラテックス(latex)状

態で行われる。これは、重合を高変換率まで継続することの結果として重合中に起こり得るし、高い内部変換率での重合の結果としてモノマー(monomer)供給工程でも起こり得るし、重合後の後架橋の結果としても起こり得るし、両方のプロセスを組み合わせて行うこともできる。出発製品のゴムを調節剤を存在させずに重合して製造することもできる。

【0010】スチレン/ブタジエンゴムは、架橋作用を持つ多官能化合物との共重合によって架橋することもできる。好ましい多官能モノマー(comonomer)は、少なくとも2個の好ましくは2~4個の共重合可能なC=C二重結合を持った化合物であり、その例として、ジイソプロピルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、1,2-ポリブタジエン、N, N'-m-フェニレンマレイミド及び/又はトリメリット酸トリアリルがある。次の化合物が更に考慮に入れられる:多価の、好ましくは2価~4価の、アクリレート(acrylate)及びメタクリレート(methacrylate)、エチレングリコール、プロパンジオール-1, 2、ブタノール、ヘキサジオールの如きC₂~C₁₀アルコール、2~20の、好ましくは2~8の、オキシエチレン単位を持つポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、そして脂肪族ジオール、ポリオールと、マレイン酸、フマル酸そして/又はイタコン酸とから製造される不飽和ポリエステル類。

【0011】スチレン/ブタジエンゴムは、それを架橋作用を持つ化学薬品で後架橋することにより、ラテックス形態で架橋しSBRゴムゲルを形成することもできる。好適な架橋作用を持つ化学薬品は、例えば、有機過氧化物例えば過酸化ジクミル、過酸化t-ブチルキミル、ビスー(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ベンゾイル、過酸化2, 4-ジクロロベンゾイル、過安息香酸t-ブチル、そして、アゾビスイソブチロニトリルとアゾビスシクロヘキサニトリルのような有機アゾ化合物、そしてジメルカプトエタン、1, 6-ジメルカプトヘキサ-1, 3, 5-トリメルカプトトリアジンのようなジメルカプト化合物とポリメルカプト化合物、そしてビス-クロロエチルホルマールと多硫化ナトリウムのメルカプト停止反応生成物のようなメルカプト停止多硫化ゴムである。後架橋工程に対する適温は、当然架橋剤の反応性に依存し、任意に高圧で、室温から約170℃であることができる。この点に関しては、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods in Organic Chemistry], 4th edition, Vol. 14/2, p. 848. 参照。過酸化物が、特に好ましい架橋剤である。

【0012】後架橋の前、後架橋中又は後架橋後にラテ

ックス形態で粒子を大きくすることも所望ならば可能である。

【0013】有機溶媒中で製造されたスチレン/ブタジエンゴムも又スチレン/ブタジエンゴムゲルの製造のための出発製品となり得る。この場合、そのゴム溶液を水の中で、任意に乳化剤を用いて乳化し、その後得られた乳化物を、有機溶媒を除去する前又は除去した後で、適当な架橋剤を用いて架橋することを推奨する。上記で示した架橋剤が、好適な架橋剤である。

【0014】好ましいゴム(B)は、少なくとも2、好ましくは5~470の沃素価に相当する二重結合を含有する。沃素価は一般的にWijs, DIN 53 241, Part 1に従って酸性エタノール中で塩化沃素を添加して定量する。沃素価の定義は、ある物質100g中に化学的に結合した沃素のグラム数である。

【0015】ゴム(B)は、一般的に10~150の、好ましくは20~120のムーニー粘度 ML 1+4/100℃(DIN 53 523)を有する。

【0016】天然ゴムに加えて、合成ゴムも好ましいゴム(B)である。好ましい合成ゴムは例えば、I. Frnta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, New York 1989 又は Ullmanns' Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A23, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1993に記載されている。それらは、就中、次のゴム:

BR- ポリブタジエン

ABR- ブタジエン/アクリル酸-C₁₋₄アルキルエステル 共重合体

IR- ポリイソブレン

SBR- スチレンを1~60重量%、好ましくは2~50重量%含有するスチレン/ブタジエン共重合体

XSBR- アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリル酸ヒドロキシエチル及び/又はメタクリル酸ヒドロキシエチルとのスチレン/ブタジエン共重合体及びグラフト重合体であって、スチレンを2~50重量%そして共重合した極性モノマーを1~30重量%含有する共重合体

IIR- イソブチレン/イソブレン 共重合体

NBR- アクリロニトリルを5~60重量%、好ましくは10~50重量%含有するブタジエン/アクリロニトリル共重合体

HNBR- 最高98.5%までの二重結合が水素化されている部分水素添加NBRゴム

EPDM- エチレン/プロピレン/ジエン 共重合体及びその混合物を含む。

【0017】天然ゴム、乳化法SBRゴム及びガラス転移温度が-50℃を越え、任意に、シリルエーテル又は、例えばEP-A 447 066に記載されているような他の官能基で変成された溶液法SBR、高いcis-1,4含量(>90%)を持つ、ニッケル、コバルト、チタン、又はネ

オジムをベースとする触媒を用いて製造されたポリブタジエンゴム、ビニルを0~75%含有するポリブタジエンゴム及びそれらの混合物は、自動車タイヤ等の製造のために、特に興味深い。

【0018】スチレン／ブタジエンゴムゲル(A)と二重結合を含有するゴム(B)とから製造される、本発明のゴム混合物は、追加的に更に充填剤を含有することが出来る。

【0019】次の充填剤は、本発明に従ってゴム混合物と加硫物を製造するのに特に適した充填剤である：

— カーボンブラック。この場合に使用されるカーボンブラックは、ランプブラック(lamp black)法、ファーンズブラック(furnace black)法又はチャンネルブラック(channel black)法で製造され、BET表面積20~200m²/gを有し、例えばSAF, ISAF, IISAF, HAF, FEF又はGPFカーボンブラックである、

— 例えばケイ酸塩溶液を沈殿させるか、ハロゲン化ケイ素の炎加水分解によって製造され、比表面積が5~1000m²/g好ましくは20~400m²/g(BET表面積)であり、1次の粒子サイズが5~400nmである高分散シリカ。このシリカは、任意に、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、そして亜鉛の酸化物及びチタン酸化物のような他の金属酸化物との混合酸化物としても存在することができる。

【0020】— ケイ酸アルミニウム及び、ケイ酸マグネシウム又はケイ酸カルシウムのようなアルカリ土類金属のケイ酸塩の如き、BET表面積が20~400m²/gであり、1次粒子サイズ(primary particle size)が5~400nmである合成シリカ、

— カオリンのような天然のケイ酸塩、及びその他の天然に産出するシリカ、

— 酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウムそして酸化アルミニウムのような金属酸化物、

— 炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムそして炭酸亜鉛のような金属炭酸塩、

— 硫酸カルシウム及び硫酸バリウムのような金属硫酸塩、

— 水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムのような金属水酸化物、

— ガラス繊維とガラス繊維製品(マット、押出し品)又はガラスのマイクロビーズ(microbeads)、

— ポリクロロブレン及び／又はポリブタジエンをベースとした、粒子サイズ(particle size)が5~1000nmのゴムゲル。

【0021】記載した充填剤は単独でも混合してでも使用できる。特に好ましい実施態様においては、ゴム

(B) 100重量部に対して、スチレン／ブタジエンゴムゲル(A) 10~100重量部を、任意成分としてのカーボンブラック0.1~100重量部及び／又は淡色

の充填剤0.4~100重量部と共に用いて、混合物を製造する。

【0022】本発明のゴム混合物は、更に、ゴム工業において公知であるゴム用助剤物質、例えば、架橋剤、反応促進剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、オゾン安定剤、加工助剤、可塑剤、粘着付与剤、ブロッキング剤、染料、顔料、ワックス、伸張剤、有機酸、難燃剤、金属酸化物そしてトリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、ヘキサントリオール、四硫化ビストリエトキシシリルプロピル等のような充填剤活性化剤、を含有することができる。

【0023】ゴム用助剤物質は、従来通りの、就中意図された使用目的によって指定された量で使用する。従来通りの量は、例えばゴム(B)に対して0.1~50重量%の量である。

【0024】硫黄、硫黄発生剤又は過酸化物が従来型の架橋剤として使用できる。本発明のゴム混合物は、更に加硫促進剤を含有することができる。好適な加硫促進剤の例は、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾールスルフェンアミド類、グアニジン類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩、チオ尿素類そしてチオカーボネート類である。加硫促進剤と硫黄又は過酸化物は、ゴム(B)に対して0.1~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の量で使用される。

【0025】本発明のゴム混合物は、100~200℃、好ましくは130~180℃の温度で、任意条件として10~200バール(bar)の圧力下で加硫される。

【0026】スチレン／ブタジエンゴムゲル(A)とC=C二重結合を含有するゴム(B)とから製造されている本発明のゴム混合物は、1種以上の方法で製造することが出来る：一つの可能性は当然ながら個々の固体成分を混合することである。ロール、内部攪拌機そして配合用押出し機が、この目的に適した装置の例である。しかしながら、スチレン／ブタジエンゴムゲルのラテックスを未架橋のゴムのラテックスと合同させることにより両者を混合することも可能である。斯くして製造された本発明の混合物は、通常は蒸発、沈殿、又は凍結凝固(US-PS 2187 146参照)によって分離することができる。本発明の混合物は、そのラテックス混合物中に充填剤を混入し、続いて仕上げ操作を行う結果として、ゴム／充填剤配合物として直接的なやり方で得ることができる。

【0027】スチレン／ブタジエンゴムゲル(A)と二重結合を含有するゴム(B)とから製造される本発明のゴム混合物は、更に、追加の充填剤及び任意成分としてのゴム用助剤物質と、ロール、内部攪拌機、配合用押出し機のような従来型の混合装置中で混合することができる。好ましい混合温度は約50~180℃である。

【0028】本発明によるゴム加硫物は、成型品を造るために、例えば、ケーブル被覆剤、ホース、トランスミッションベルト、コンベアベルト、ロールカバー、タイ

や、特にタイヤトレッド、靴底、シール用リング、防振用構成部品の製造に、好適である。

【0029】

【実施例】

実施例 1

(a) ラテックス形態でのSBRゴムの架橋
重合によって組み込まれたスチレンを24重量%含有し、粒子サイズ(particle size)60nm(DVN)と固形分含有量37.1重量%を有するSBRラテックス(Baystal BL 1357, Bayer France, Port Jerome 製) 26, 976gを、水6, 708gで希釈した。過酸化ジクミル150gを60℃でオートクレーブに添加した。次いで混合物を窒素下で60℃で2時間攪拌し、その後150℃に加熱しその温度で45分間攪拌した。冷却後、モノジュアクロス(monodur cloth) (孔径0.2mm)を通して濾過した。ゴムラテックスの固形分含有量は30重量%であり、ゲル粒子の膨潤指数は5であり、粒子直径は60nmであった。

【0030】(b) 架橋したSBRゴムと未架橋の天然ゴムとの混合

上記のように処理したゴムラテックス5kgを、固形分含有量30重量%の天然ゴムラテックス5kgと5%のロジン石鹸水溶液(Dresinate 731, ハーキュレス製) 300gとそしてVulkanox 4020 酸化防止剤(Bayer AG 製)の10%水性分散液(aqueous dispersion) 150gから調製された混合物中に攪拌しながら添加した。

【0031】得られたラテックス混合物は、架橋ゴムと天然ゴムとを1:1の重量比で含有していた。

【0032】(C) ゴム混合物の凝固

ゴム混合物3kgを沈殿させるために、プロセス段階(b)で得たラテックス混合物10.45kgを、NaCl 225g、Al₂(SO₄)₃ x 18H₂O 40.8gそしてゼラチン4.5gを水30リットルに溶解した溶液の中に、pHを10%硫酸を加えることにより4に維持しながら、65℃で攪拌下添加した。生成物を水で完全に洗浄し、70℃で2日間真空乾燥した。

【0033】架橋SBRゴム粒子50重量%と天然ゴム50重量%とから成るマスターバッチ(master batch)が得られた。

【0034】実施例 2

重合によって組み込まれたスチレンを40重量%含有し、粒子サイズ115nm(DVN)と固形分含有量40.8重量%を有するSBRラテックス(SHQ 6254) 14, 721gを、水5, 370gで希釈した。過酸化ジクミル39gを60℃でオートクレーブに添加した。オートクレーブを密封し、窒素で5バル圧に加圧し、次いでその圧力を放出した。この手順を3回繰り返した。次いで混合物を60℃で2時間攪拌し、その後150℃に加熱しその温度で45分間攪拌した。冷却後、

モノジュアクロス(monodur cloth) (孔径0.2mm)を通して濾過した。架橋ゴムラテックスの固形分含有量は30重量%であり、膨潤指数は7であり、粒子直径は115nm(DVN)であった。

【0035】上記のように架橋したゴムラテックス5kgを、実施例1 b/cの方法に従い、天然ゴムラテックス(固形分含有量30重量%) 5kgと混合し、凝固した。架橋SBRゴム粒子50重量%と天然ゴム50重量%とから成るマスターバッチが得られた。

10 【0036】実施例 3

重合によって組み込まれたスチレンを40重量%含有し、粒子サイズ115nm(DVN)と固形分含有量40.8重量%を有するSBRラテックス(SHQ 6254) 14, 721gを、水5, 409gで希釈した。過酸化ジクミル60gを60℃でオートクレーブに添加した。オートクレーブを密封し、窒素で5バル圧に加圧し、次いでその圧力を放出した。この手順を3回繰り返した。次いで混合物を60℃で2時間攪拌し、その後150℃に加熱しその温度で45分間攪拌した。冷却後、モノジュアクロス(monodur cloth) (孔径0.2mm)を通して濾過した。架橋ゴムラテックスの固形分含有量は30重量%であり、膨潤指数は5であり、粒子直径は115nm(DVN)であった。

【0037】上記のように架橋したゴムラテックス5kgを、実施例1 b/cの方法に従い、天然ゴムラテックス(固形分含有量30重量%) 5kgと混合し、凝固した。架橋SBRゴム粒子50重量%と天然ゴム50重量%とから成るマスターバッチが得られた。

【0038】実施例 4

30 重合によって組み込まれたスチレンを40重量%含有し、粒子サイズ115nm(DVN)と固形分含有量40.8重量%を有するSBRラテックス(SHQ 6254) 14, 721gを、水5, 479gで希釈した。過酸化ジクミル90gを60℃でオートクレーブに添加した。オートクレーブを密封し、窒素で5バル圧に加圧し、次いでその圧力を放出した。この手順を3回繰り返した。次いで混合物を60℃で2時間攪拌し、その後150℃に加熱しその温度で45分間攪拌した。冷却後、モノジュアクロス(monodur cloth) (孔径0.2mm)を通して濾過した。架橋ゴムラテックスの固形分含有量は30重量%であり、膨潤指数は4であり、粒子直径は115nm(DVN)であった。

【0039】上記のように架橋したゴムラテックス5kgを、実施例1 b/cの方法に従い、天然ゴムラテックス(固形分含有量30重量%) 5kgと混合し、凝固した。架橋SBRゴム粒子50重量%と天然ゴム50重量%とから成るマスターバッチが得られた。

【0040】比較例 1

50 粒子サイズ140nm(DVN)と固形分含有量42.5重量%を有するBRラテックス(SHQ 6022) 1

2, 368 gを、水5, 315 gで希釈した。過酸化ジクミル78, 75 gを60℃でオートクレーブに添加した。オートクレーブを密封し、窒素で5バール圧に加圧し、次いでその圧力を放出した。この手順を3回繰り返した。次いで混合物を60℃で2時間攪拌し、その後150℃に加熱しその温度で45分間攪拌した。冷却後、モノジュアクロス(monodur cloth) (孔径0.2 mm)を通して濾過した。架橋ゴムラテックスの固形分含有量は45重量%であり、膨潤指数は3であり、粒子直径は150 nm (DVN)であった。

【0041】(b) 架橋したBRゴムと未架橋の天然ゴムとの混合

上記のように処理したゴムラテックス3, 333 kgを、固形分含有量30重量%の天然ゴムラテックス5 kgと5%のロジン石鹼水溶液(Dresinate 731、ハーキュレス製)300 gとそしてVulkanox 4020 酸化防止剤(Bayer AG製)の10%水性懸濁液150 gから調製された混合物中に攪拌しながら添加した。

【0042】得られたラテックス混合物は、架橋ゴムと*

		比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
		1	2	3	4	A	B	C	D	E	F	G
天然ゴム	TSR 5	25	0	0	25	25	0	0	25	25	25	25
Buna CB 24	(Bayer AG)	25	50	25	0	25	50	25	25	25	25	0
L-SBR	Buna VSL 2525-0	0	0	25	0	0	0	25	0	0	0	0
(Bayer AG)												
比較例 1 のゴム混合物		100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例 2 のゴム混合物		0	0	0	150	0	0	0	0	0	0	0
製造実施例 1 のゴム混合物 (SBRゲル)		0	0	0	0	100	100	100	0	0	0	0
製造実施例 3 のゴム混合物 (SBRゲル)		0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0
製造実施例 4 のゴム混合物 (SBRゲル)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100
Corax N 121	(Degussa)	30	30	0	0	30	30	0	30	30	30	0
Vulkasil S	(Bayer AG)	0	0	30	0	0	0	30	0	0	0	0

【0048】

*天然ゴムとを1:1重の量比で含有していた。

【0043】(C) ラテックスの凝固

ゴム混合物3,0000 gを沈殿させるために、プロセス段階(b)で得たラテックス混合物8,78 kgを、NaCl 225 g、Al₂(SO₄)₃ x 18H₂O 40.8 gそしてゼラチン4.5 gを水30リットルに溶解した溶液の中に、pHを10%硫酸を加えることにより4に維持しながら、65℃で攪拌下添加した。生成物を水で完全に洗浄し、70℃で2日間真空乾燥した。

10 【0044】架橋SBRゴム粒子50重量%と天然ゴム50重量%とからなるマスターバッチが得られた。

【0045】比較例 2

GB-PS 1 078 400 の実施例1の方法によって製造された、硫黄架橋SBRゴムゲル(スチレン含有量22重量%、膨潤指数33)の天然ゴム中への1:1重量比での混合物。

【0046】実施例 5

【0047】

【表1】

比較例 比較例 比較例 比較例 実施例 実施例 実施例 実施例 実施例 実施例 実施例 実施例

1 2 3 4 A B C D E F G

天然ゴム TSR 5	25	0	0	25	25	0	0	25	25	25	25
Buna CB 24 (Bayer AG)	25	50	25	0	25	50	25	25	25	25	0
L-SBR Buna VSL 2525-0 (Bayer AG)	0	0	25	0	0	0	25	0	0	0	0
比較例1のゴム混合物	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例2のゴム混合物	0	0	0	150	0	0	0	0	0	0	0
製造実施例1のゴム混合物 (SBRゲル)	0	0	0	0	100	100	100	0	0	0	0
製造実施例3のゴム混合物 (SBRゲル)	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0
製造実施例4のゴム混合物 (SBRゲル)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100
Corax N 121 (Degussa)	30	30	0	0	30	30	0	30	30	30	0
Vulkasil S (Bayer AG)	0	0	30	0	0	0	30	0	0	0	0

【表2】

	11				12							
	比較例 1	比較例 1	比較例 1	比較例 1	実施例 A	実施例 B	実施例 C	実施例 D	実施例 E	実施例 F	実施例 G	
Silan Si 69 (Degussa)	0	0	2.3	0	0	0	2.3	0	0	0	0	
Renopal 450 可塑剤	3											
Antilux L ワックス	1.5											
Vulkanox 4010 NA 酸化防止剤 (Bayer AG)												
Vulkanox HS 酸化防止剤 (Bayer AG)												
硫黄	1.6											
t-ブチルメルカプトベンゾチアゾール スルフェンアミド												
Vulkacit NZ (Bayer AG)	1	1	1.3	1	1	1	1.3	1	1	1	1	
ジフェニルグアニジン Vulkacit D (Bayer AG)	0	0	0.8	0	0	0	0.8	0	0	0	0	
加硫反応の動力学 (MDR 2000, 160°C)												
t-90 (160°Cでの加硫時間、分 (t 95 + 5分))	7.7	9	9.8	14.1	7.7	8.7	9.5	9.5	9.6	9.3	9.7	
引張強度 (Mpa)	21.3	19.3	18.5	8.4	24.5	20.8	20	19.2	21.6	21.4	22.4	
破断伸び (%)	452	407	411	667	491	456	429	450	466	471	659	

【0049】

【表3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 A	実施例 B	実施例 C	実施例 D	実施例 E	実施例 F	実施例 G
	1	2	3	4	A	B	C	D	E	F	G
300%伸びでのモジュラス (Mpa)	14	13.1	12.8	1.5	12	10.8	11.3	10	12.2	12.3	7.5
硬度 (Shore A)	67	67	66	37	65	66	67	58	64	67	59
弾性率 (%) at 23°C	47	47	45	66	37	39	40	35	32	33	29
弾性率 (%) at 70°C	56	57	55	70	54	55	61	64	57	53	57
摩耗 (cm ³) DIN 53 516	116	81	123	253	79	52	90	84	93	93	166

【0050】研究は、本発明によるスチレン／ブタジエンゴムゲルが、著しくより低い23℃での反発弾性値衝撃レジリエンス (impact resilience) を与える（このより低い23℃での衝撃レジリエンスが濡れた状態でのタイヤのより大きいグリップ力と相関していることを経験は示している）、一方、70℃での衝撃レジリエンスは比較混合物と同一水準であって同一オーダーの転がり

抵抗を与える、ことを明確に示している。驚くべきことに、ゴム混合物中にポリブタジエンゴムを使用すると、濡れた状態でのグリップ性（23℃での衝撃レジリエンスから推定）に実質的に影響することなく磨耗挙動が著しく改善される。GP-PS 1 078 400に記載の硫黄架橋ゴムゲルは、強化特性を持っていないことが示されており、それ故この用途には適していない。

フロントページの続き

(72)発明者 トマス・シヨル
ドイツ51469ベルギツシュグラートバツ
ハ・アルテビツベルフエルトーシュトラ
セ24ア
(72)発明者 ウルリヒ・アイゼレ
ドイツ51375レーフェルクーゼン・アル
レートクビンーシュトラセ13

(72)発明者 ビンフリート・イエスケ
ドイツ51399ブルシャイト・イルラーホフ
32
(72)発明者 ペーター・ベントリング
ドイツ51375レーフェルクーゼン・フラン
ツーマルクーシュトラセ9

(72)発明者 アドルフ・シュミット
ドイツ51061ケルン・ロゲンドルフシュト
ラーセ67